

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-209882

(P2016-209882A)

(43) 公開日 平成28年12月15日(2016.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89	M 4 G 1 6 9
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02	H

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-181479 (P2016-181479)	(71) 出願人	505005049
(22) 出願日	平成28年9月16日 (2016. 9. 16)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(62) 分割の表示	特願2013-508155 (P2013-508155)		ズ カンパニー
	の分割		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
原出願日	平成23年4月26日 (2011. 4. 26)		-3427, セント ポール, ポスト オ
(31) 優先権主張番号	61/328, 049		フィス ボックス 33427, スリーエ
(32) 優先日	平成22年4月26日 (2010. 4. 26)		ム センター
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白金ニッケル触媒合金

(57) 【要約】

【課題】非常に高い酸素還元質量活性を示す P t - N i 触媒を提供する。

【解決手段】非常に高い酸素還元質量活性を示す P t - N i 触媒を提供する。幾つかの実施形態において、P t - N i 触媒は二元合金である。幾つかの実施形態において、この触媒は 3 . 7 1 オングストローム (あるいは 0 . 3 7 1 nm) よりも小さい P t f c c 結晶格子定数を持つことに特徴づけられる。幾つかの実施形態において、この触媒は 3 . 6 9 オングストローム (あるいは 0 . 3 6 9 nm) と 3 . 7 3 オングストローム (あるいは 0 . 3 7 3 nm) の間である P t f c c 結晶格子定数を持つ。幾つかの実施形態において、この触媒は P t x N i (1 - x) (式中、x は 0 . 2 と 0 . 4 間である) で示される組成に近いことに特徴づけられる。

【選択図】 図 2

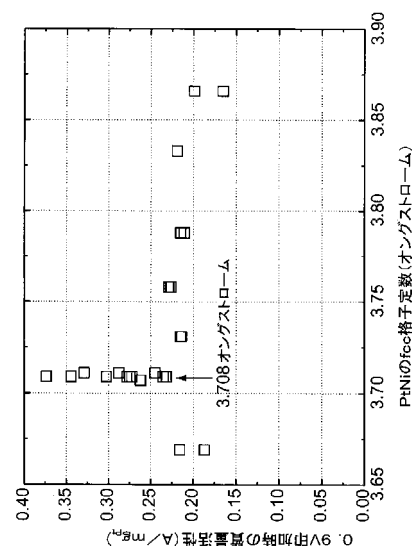


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

P t の f c c 格子定数が 3 . 6 9 と 3 . 7 3 の間である P t N i 二元合金の触媒材料を含むナノスケール触媒粒子の薄膜を有するミクロ構造担持ウィスカーを含むナノ構造要素を含む、触媒。

【請求項 2】

P t の f c c 格子定数が、 3 . 7 0 と 3 . 7 2 の間である、請求項 1 に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、D O E (《米》エネルギー省)に付与されたC o o p e r a t i v e A g r e e m e n t D E - F G 3 6 - 0 7 G O 1 7 0 0 7 の下、政府の支援により行われた。政府は本発明に対し特定の権利を有する。

【0002】

(発明の分野)

本開示は非常に高い酸素還元質量活性を示すP t - N i 触媒に関する。この触媒は特に燃料電池、更に具体的には燃料電池カソード触媒として有用であり得る。

【背景技術】

【0003】

米国特許第 5 , 8 7 9 , 8 2 7 号(この開示内容は本明細書に参考として組み込まれる)は、ナノスケールの針状触媒粒子を有するミクロ構造針状担持ウィスカーを含むナノ構造要素を開示している。この触媒粒子は、組成、合金度又は結晶度が異なり得る、異なる触媒材料が交互に並んだ層を含んでいてもよい。

【0004】

米国特許第 6 , 4 8 2 , 7 6 3 号(この開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる)は、白金含有層と、C O 酸化を早期の開始を示す第 2 金属の亜酸化物を含有する層とを交互に含む燃料電池電極触媒を開示している。

【0005】

米国特許第 5 , 3 3 8 , 4 3 0 号、同第 5 , 8 7 9 , 8 2 8 号、同第 6 , 0 4 0 , 0 7 7 号及び同第 6 , 3 1 9 , 2 9 3 号(これらの開示内容は本明細書に参考として組み込まれる)も、ナノ構造薄膜触媒に関するものである。

【0006】

米国特許第 4 , 8 1 2 , 3 5 2 号、同第 5 , 0 3 9 , 5 6 1 号、同第 5 , 1 7 6 , 7 8 6 号及び同第 5 , 3 3 6 , 5 5 8 号(これらの開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる)は、ミクロ構造に関するものである。

【0007】

米国特許第 7 , 4 1 9 , 7 4 1 号(この開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる)は、白金層と第 2 層とをミクロ構造担持体上に交互に堆積することにより形成されるナノ構造を含む燃料電池カソード触媒を開示しており、これは、三元触媒を形成し得る。

【0008】

米国特許第 7 , 6 2 2 , 2 1 7 号(この開示内容は、本明細書に参考として組み込まれる)は、白金及びマンガン及び少なくとも 1 つの他の金属を、特定の体積比及びM n 含有量で含むナノスケール触媒粒子を有するミクロ構造担持ウィスカーを含む燃料電池カソード触媒を開示しており、他の金属は典型的にはN i 又はC o である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は非常に高い酸素還元質量活性を示すP t - N i 触媒に関する。幾つかの実施形態において、P t - N i 触媒はP t - N i 二元合金である。幾つかの実施形態において、この触媒は 3 . 7 1 オングストロームあるいは 0 . 3 7 1 n m よりも小さいP t の f c c

10

20

30

40

50

結晶格子定数を持つことに特徴づけられ得る。幾つかの実施形態において、この触媒は 3.72 オングストローム（あるいは 0.372 nm）よりも小さい Pt の fcc 結晶格子定数を持つ。幾つかの実施形態において、この触媒は 3.73 オングストローム（あるいは 0.373 nm）よりも小さい Pt の fcc 結晶格子定数を持つ。幾つかの実施形態において、この触媒は 3.69 オングストローム（あるいは 0.369 nm）と 3.73 オングストローム（あるいは 0.373 nm）の間である Pt の fcc 結晶格子定数を持つ。幾つかの実施形態において、この触媒は 3.70 オングストローム（又は 0.370 nm）と 3.72 オングストローム（あるいは 0.372 nm）の間である Pt の fcc 結晶格子定数を持つ。幾つかの実施形態において、この触媒は $Pt_xNi_{(1-x)}$ （式中、 x は 0.2 と 0.4 の間である）で示される組成に近いことに特徴づけられ得る。幾つかの実施形態において、 x は 0.21 と 0.34 の間である。幾つかの実施形態において、 x は 0.22 と 0.38 の間である。幾つかの実施形態において、 x は 0.22 と 0.33 の間である。幾つかの実施形態において、 x は 0.26 と 0.33 の間である。幾つかの実施形態において、 x は 0.28 と 0.32 の間である。

【0010】

幾つかの実施形態において、この触媒は上記の触媒材料を含むナノサイズの触媒粒子の薄い膜を有するマイクロ構造担持ウィスカーを含むナノ構造要素を含む。

【0011】

この触媒は特に燃料電池、更に具体的には燃料電池カソード触媒として有用であり得る。

【0012】

本出願では、

「膜電極接合体」は、電解質、典型的にはポリマー電解質と、少なくとも 1 つであるがより典型的には 2 つ又はそれ以上の、膜に隣接する電極とを含む膜を含む構造を意味する。

【0013】

「ナノ構造要素」は、表面の少なくとも一部に触媒材料を含む、針状で分離性の微細構造を意味する。

【0014】

「ナノスケール触媒粒子」は、標準的な X 線回折スキンの 2θ の回折ピーク半値幅から測定した場合に、少なくとも一方向の寸法が約 15 nm 以下であるか、又は結晶サイズが約 15 nm 以下である触媒材料の粒子を意味する。

【0015】

「ナノスケール触媒粒子の薄膜」としては、分離性のナノスケール触媒粒子の膜、結合したナノスケール触媒粒子の膜、及び結晶質又は非晶質のナノスケールの触媒グレインの膜が挙げられ、典型的には分離性の又は結合したナノスケール触媒粒子の膜が挙げられ、最も典型的には分離性のナノスケール触媒粒子の膜が挙げられる。

【0016】

「針状」は、平均断面幅に対する長さの比が 3 以上であることを意味する。

【0017】

「分離性」は、異なる性質を有する別個の要素を意味するが、要素が互いに接触していることを除外しない。

【0018】

「微細」は、少なくとも一方向の寸法が約 1 マイクロメートル以下であることを意味する。

【0019】

「平面相当厚」は、不均一に分布され得る、また表面が不均一面であり得る、表面に分布された層（例えば、地表全体に分布した雪の層、又は真空蒸着のプロセスで分布した原子の層など）に関して、層の全質量が表面の突き出た面積と同じ面積に及ぶ平面上に均一に広がっていると仮定して計算される厚さを意味する（不均一な特徴及びコンポリューション

10

20

30

40

50

ョンを無視した場合、表面によって覆われる突き出た面積は表面の全表面積以下であることに注意する)。

【0020】

「二層平面相当厚」は、(本明細書に記載するような)第1の層及び(本明細書に記載するような)隣接して存在する第2の層の合計平面相当厚を意味する。

【0021】

本開示の利点は、燃料電池で使用するための触媒を提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】三元Pt合金においてのCoとNi原子の合計パーセンテージと、電子マイクロプローブ分析法(XRD)で測定したPt合金のfcc格子定数のグラフ。

10

【図2】一連のPtNi二元触媒において、測定された酸素還元質量活性と、電子マイクロプローブ分析法(XRD)で測定したPt合金のfcc格子定数のグラフ。

【図3】一連のPtNi二元触媒において、燃料電池で測定された電気化学的表面積の測定値と電子マイクロプローブ分析法(XRD)で測定されたPtNiのfcc格子定数のグラフ。

【図4】燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の Pt_xNi_y 合金組成においてEMPによって測定された、酸素を含めて検出されたすべての元素を計算に入れたNiの原子パーセンテージのグラフ。

【図5】燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の Pt_xNi_y 合金組成においてEMPによって測定された、NiとPtのみを計算に入れたNiの原子パーセンテージのグラフ。

20

【図6】燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の Pt_xNi_y 合金組成においてXRFによって測定されたNiの原子パーセンテージのグラフ。

【図7】燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の Pt_xNi_y 合金組成において重量法によって測定されたNiの原子パーセンテージのグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本開示は非常に高い酸素還元質量活性を示すPt-Ni触媒に関する。幾つかの実施形態において、この触媒は3.71オングストロームよりも小さいPtfcc格子定数を持つことに特徴づけられ得る。幾つかの実施形態において、この触媒は $Pt_xNi_{(1-x)}$ (式中、xは0.2と0.4の間である)で示される組成に近いことに特徴づけられ得る。この触媒は燃料電池、更に具体的には燃料電池触媒として特に有用であり得る。

30

【0024】

本開示は燃料電池のカソード触媒として用いられた場合の酸素還元活性に有意な向上をもたらす特定のPt合金の結晶構造及び格子定数を説明する。Niの原子パーセンテージの高いPtNi合金の活性は、非常に小さい幅の原子パーセンテージの変化、電子マイクロプローブ分析法の測定で60%から約65%、又は重量法(好ましい)の測定で65%から73%、又は蛍光X線法の測定で73%から約78%、によりfcc格子定数が3.71オングストローム以下に低下して、劇的に上昇するように見受けられる。この格子定数の低い値は重要であると信じられている。

40

【0025】

本開示は、PtNi二元合金で実証したように酸素還元活性を一般的な触媒組成物、例えばNSTF_{68.7}Co_{28.5}Mn_{2.7}3元触媒、の倍にすることを可能とする。格子定数3.71オングストロームまでの新規PtNi合金で測定された電流質量活性値は0.32A/mg_{Pt}で、0.10mg_{Pt}/cm²しか用いていない。

【0026】

本開示は現在最も優れたNSTF触媒のORR活性を倍にする潜在能力を持ち、従って高い電流密度と究極的にはスタックサイズ及びコスト並びに低電力運転状況での運転効率すなわち自動車の燃料効率を直接的に向上させ、間接的には水の管理や慣らし運転のよう

50

な他の要因にも影響を及ぼす。

【 0 0 2 7 】

本発明の目的及び利点を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量、並びに他の諸条件及び詳細によって、本開示を不当に制限するものではないと解釈すべきである。

【 実施例 】

【 0 0 2 8 】

特に断らないかぎり、すべての試薬はアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) (ウィスコンシン州ミルウォーキー市) より入手したか、又は販売されるものであり、あるいは公知の方法で合成することができるものである。

10

【 0 0 2 9 】

以下に説明される様々な組成の 2 元及び 3 元 Pt 合金は、上で引用された、例えば米国特許第 7, 4 1 9, 7 4 1 号など従来の技術内で説明されているように、N S T F ウィスカー担持フィルム上に対応する元素の単独多層をスパッタデポジションにより形成して作製された。この触媒は当量約 8 5 0 及び厚さ 2 0 マイクロメートルのプロトン交換膜に適用された。アノード側では、 $Pt_{68.7}Co_{28.5}Mn_{2.7}$ 組成物において触媒の添加量は一般的に 0.05 又は $0.1\text{ mg} - Pt / \text{cm}^2$ の Pt Co Mn である。カソード側では、以下の殆どのデータにおいて各種の合金の Pt の添加量は一般的に $0.10\text{ mg} / \text{cm}^2$ で、4 つの Pt Ni 実施例においては $0.15\text{ mg} / \text{cm}^2$ の Pt である。触媒はホットロールラミネーションで膜表面に移され、この触媒で被覆された膜はガス分散層を追加した後に 50 cm^2 の燃料電池において試験された。カソード触媒の酸素還元活性はエネルギー省によって既定された手順にしたがって測定された。

20

【 0 0 3 0 】

触媒合金組成は、初期スパッタデポジション校正ファイル (図 7 においては重量法と表記)、あるいは X 線蛍光法 (図 6 においては X R F と表記)、あるいは電子マイクロプローブ分析法 (図 4 と図 5 においては E M P と表記) を含む複数の方法によって決定された。

【 0 0 3 1 】

触媒合金の構造特性は、触媒が膜に適用されて燃料電池実験に供される前に X 線回折法 (X R D) によって測定された。

30

【 0 0 3 2 】

図 1 は三元 Pt 合金における Co と Ni 原子の合計パーセンテージと、電子マイクロプローブ分析法 (X R D) で測定した Pt 合金の f c c 格子定数のグラフである。線形近似線も示されている。Pt の面心立方格子定数は合金中の遷移金属の量が増加するに従い単調に減少するように見受けられる。

【 0 0 3 3 】

図 2 は一連の Pt Ni 二元触媒において、測定された酸素還元質量活性と、電子マイクロプローブ分析法 (X R D) で測定した Pt 合金の f c c 格子定数のグラフである。図 2 は Pt Ni の f c c 格子定数が 3.71 オングストローム近傍での劇的なピークを示す。

【 0 0 3 4 】

図 3 は一連の Pt Ni 二元触媒において、燃料電池で測定された電気化学的表面積の測定値と電子マイクロプローブ分析法 (X R D) で測定された Pt Ni の f c c 格子定数のグラフである。図 3 はまた Pt Ni の f c c 格子定数が 3.71 オングストローム近傍での劇的なピークを示す。図 3 は燃料電池で一般的な $H_u p_d$ 法で測定された電気化学的表面積の測定値が上述の格子定数におけるピークを示すことを表す。

40

【 0 0 3 5 】

図 4 は燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の $Pt_x Ni_y$ 合金組成における E E M P によって測定された、酸素を含めて検出されたすべての元素を計算に入れた Ni の原子パーセンテージのグラフである。図 5 は燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の $Pt_x Ni_y$ 合金組成において E M P によって測定された、Ni と

50

Ptのみを計算に入れたNiの原子パーセンテージのグラフである。図6は燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の Pt_xNi_y 合金組成においてXRFによって測定されたNiの原子パーセンテージのグラフである。質量活性が組成の関数として鋭いピークを持つように見受けられるが、%Niに対しての、このピークの見かけの位置はその測定方法及び前提条件に大きく左右される。しかし、この質量活性のピークに対応する最も可能性がある相対的Ni/Pt組成値は62% Ni原子パーセントであろう。

【0036】

図7は燃料電池において測定した燃料電池質量活性と、一連の Pt_xNi_y 合金組成において重量法によって測定されたNiの原子パーセンテージのグラフである。重量法は精度ではないが(±5%)、正確であり、すなわち、このピークが $Pt_{30}Ni_{70}$ 近傍の組成であることを示す。

10

【0037】

本出願では、以下の態様が提供される。

1. 式 $Pt_xNi_{(1-x)}$ (式中、xは0.21と0.39の間である)、に従う触媒材料を含むナノスケール触媒粒子の薄膜を有するミクロ構造担持ウイスキーを含むナノ構造要素を含む、触媒。

2. 態様1に記載のxが、0.21と0.34の間である、態様1に記載の触媒。

3. 態様1に記載のxが、0.22と0.38の間である、態様1に記載の触媒。

4. 態様1に記載のxが、0.22と0.33の間である、態様1に記載の触媒。

5. 態様1に記載のxが、0.26と0.33の間である、態様1に記載の触媒。

20

6. 態様1に記載のxが、0.28と0.32の間である、態様1に記載の触媒。

7. Ptのfcc格子定数が、3.73よりも小さい、態様1～6のいずれか一項に記載の触媒。

8. Ptのfcc格子定数が、3.72よりも小さい、態様1～6のいずれか一項に記載の触媒。

9. Ptのfcc格子定数が、3.71よりも小さい、態様1～6のいずれか一項に記載の触媒。

10. Ptのfcc格子定数が、3.69と3.73の間である、態様1～9のいずれか一項に記載の触媒。

11. Ptのfcc格子定数が、3.70と3.72の間である、態様1～9のいずれか一項に記載の触媒。

30

12. Ptのfcc格子定数が3.69と3.73の間である $PtNi$ 二元合金の触媒材料を含むナノスケール触媒粒子の薄膜を有するミクロ構造担持ウイスキーを含むナノ構造要素を含む、触媒。

13. Ptのfcc格子定数が、3.70と3.72の間である、態様12に記載の触媒。

14. 式 $Pt_xNi_{(1-x)}$ (式中、xは0.21と0.39の間である)に従う触媒材料を含むナノスケール触媒粒子の薄膜を有するミクロ構造担持ウイスキーを含むナノ構造要素を含む、触媒。

15. 態様14のxが、0.21と0.34の間である、態様14に記載の触媒。

40

16. 態様14のxが、0.22と0.38の間である、態様14に記載の触媒。

17. 態様14に記載のxが、0.22と0.33の間である、態様14に記載の触媒。

18. 態様14に記載のxが、0.26と0.33の間である、態様14に記載の触媒。

19. 態様14に記載のxが、0.28と0.32の間である、態様14に記載の触媒。

20. Ptのfcc格子定数が、3.73よりも小さい、態様14～19のいずれか一項に記載の触媒。

21. Ptのfcc格子定数が、3.72よりも小さい、態様14～19のいずれか一

50

項に記載の触媒。

22. Ptのfcc格子定数が、3.71よりも小さい、態様14～19のいずれか一項に記載の触媒。

23. Ptのfcc格子定数が、3.69と3.73の間である、態様14～22のいずれか一項に記載の触媒。

24. Ptのfcc格子定数が、3.70と3.72の間である、態様14～22のいずれか一項に記載の触媒。

25. Ptのfcc格子定数が3.69と3.73の間であるPtNi二元合金の触媒材料を含むナノスケール触媒粒子の薄膜を有するマイクロ構造担持ウィスカーを含むナノ構造要素を含む、触媒。

26. Ptのfcc格子定数が、3.70と3.72の間である、態様25に記載の触媒。

27. 燃料電池触媒である、態様1～26のいずれか一項に記載の触媒。

28. 態様1～27のいずれか一項に記載の触媒を含む、燃料電池膜電極アセンブリ。

29. 態様1～27のいずれか一項に記載の触媒をカソード触媒として含む、燃料電池膜電極アセンブリ。

本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態に不当に制限されるものではないと理解すべきである。

10

【図1】

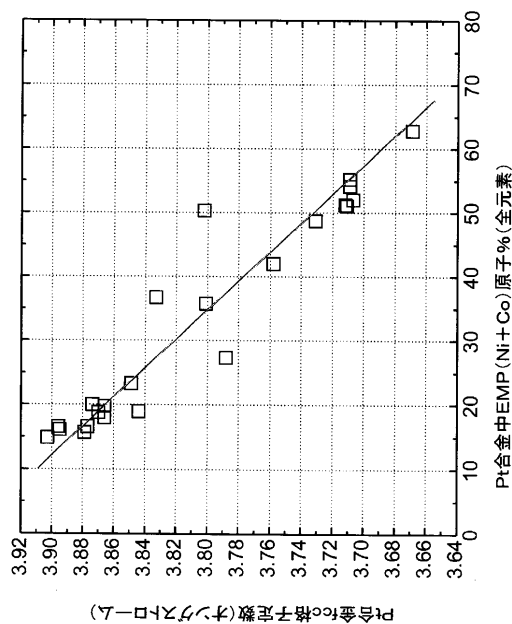


FIG. 1

【図2】

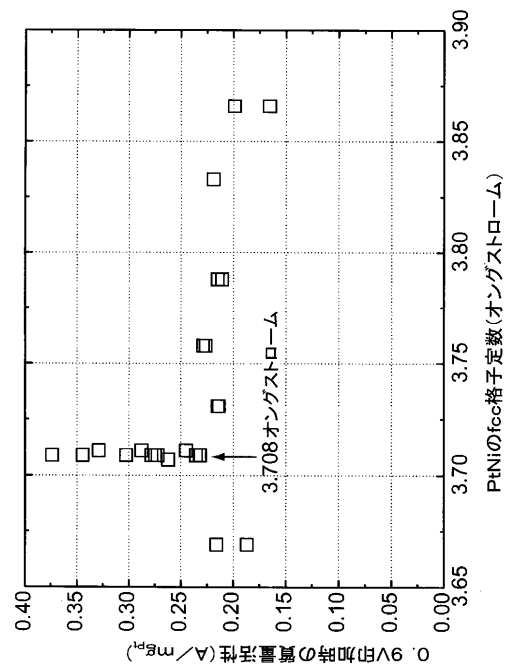


FIG. 2

【 図 3 】

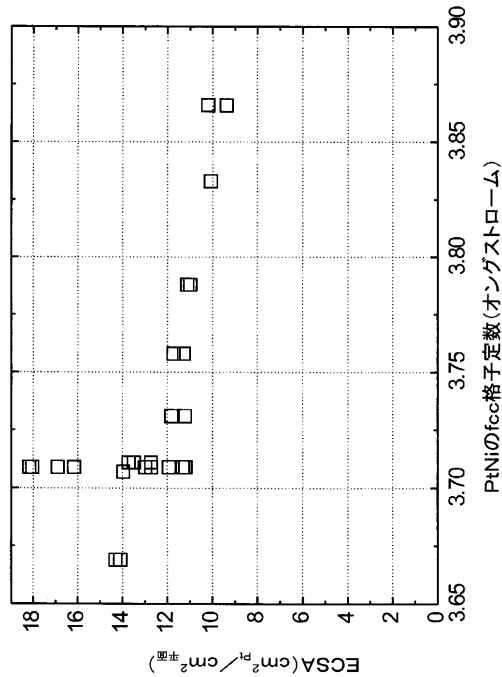


FIG. 3

【 図 4 】

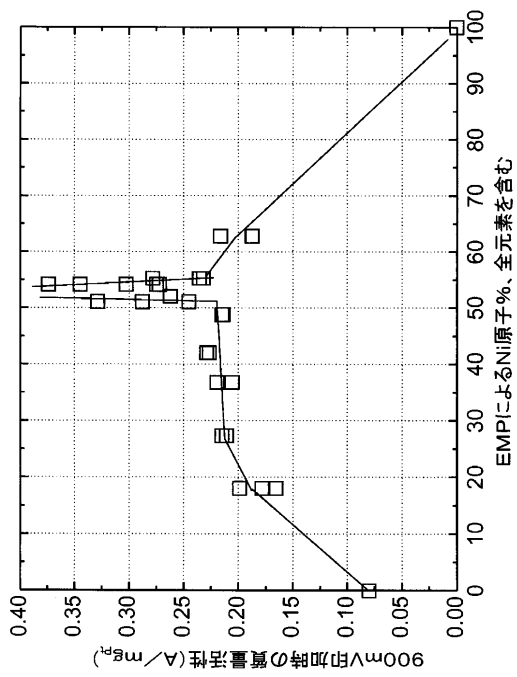


FIG. 4

【 図 5 】

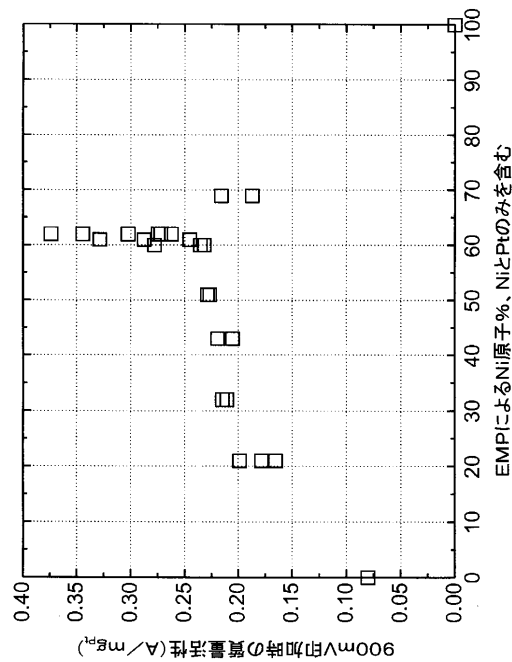


FIG. 5

【 図 6 】

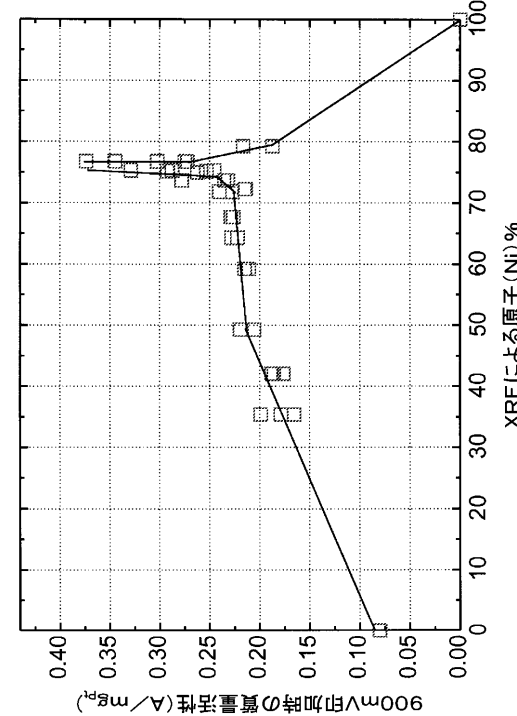


FIG. 6

【 図 7 】

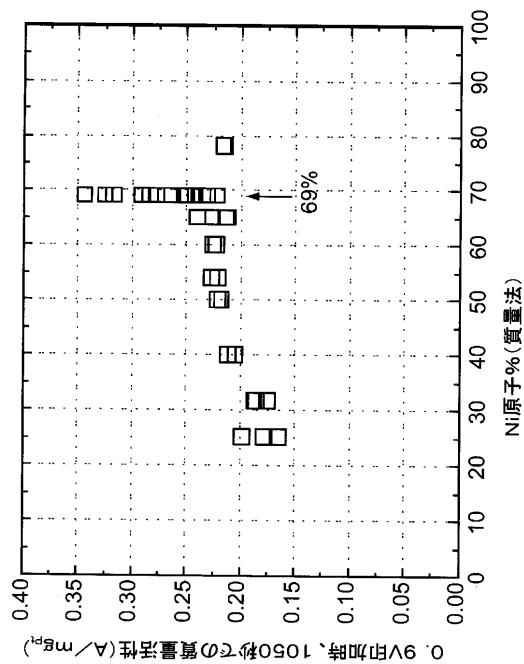


FIG. 7

フロントページの続き

(74)代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

(72)発明者 マーク ケー・ディーベ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ジョージ ディー・バーンストローム

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 アンドリュー ジェイ・エル・スタインバッハ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4G169 AA02 BB02A BB02B BC68A BC68B BC75A BC75B CC32 DA05 EA03X

EA03Y EB19 EC30 FB02 FC08